

文章编号:1000-582X(2011)09-128-06

# 铝合金 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镀层的化学复合镀制备及其硬度

胡佳<sup>1</sup>, 方亮<sup>1</sup>, 唐安琼<sup>1</sup>, 李赞<sup>2</sup>

(1. 重庆大学应用物理系, 重庆 400044; 2. 重庆通信学院, 重庆 400035)

**摘要:**针对铝合金硬度较低等缺点,采用化学复合镀方法在铝合金表面制备了 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镀层。通过正交试验,研究了铝硅合金基体化学镀 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镀层的工艺参数对镀层硬度的影响。得出镀液 pH 值、硫酸钴/(硫酸镍+硫酸钴)物质的量比、氮化硅粉末含量、施镀温度对硬度的影响规律。发现:增大 pH 值以及镀液中氮化硅含量,保持硫酸钴/(硫酸镍+硫酸钴)物质的量比适中、升高施镀温度可以提高镀层硬度。此外,研究了热处理温度对镀层硬度的影响,发现:硬度随着热处理温度升高而增大,当热处理温度超过 400 °C 时,硬度开始下降。

**关键词:**化学复合镀;镍钴磷/氮化硅复合镀层;硬度

**中图分类号:**TH11

**文献标志码:**A

## Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> electroless composite plating and its hardness

HU Jia<sup>1</sup>, FANG Liang<sup>1</sup>, TANG An-qiong<sup>1</sup>, LI Yun<sup>2</sup>

(1. Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China; 2. Chongqing Communication Institute, Chongqing 400035, P. R. China)

**Abstract:** Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coating on Al alloy is prepared by electroless composite plating in order to improve the microhardness of Al alloy. The influence of electroless plating process parameters on the micro-hardness of Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coating on a hyper-eutectic Al-Si casting alloy is studied by an orthogonal experiment. The effects of process parameters, such as pH and mole ratio of Co<sup>2+</sup>/(Co<sup>2+</sup> + Ni<sup>2+</sup>), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> concentration in electroless plating bath and plating temperature, on the micro-hardness of composite layer are obtained. It is indicated that the hardness of coatings can be increased by increasing pH, plating temperature, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> concentration and keeping mole ratio of Co<sup>2+</sup>/(Co<sup>2+</sup> + Ni<sup>2+</sup>) moderate. Moreover, the influence of heat treatment on the micro-hardness of coatings is also investigated. It is found that the hardness of films increases with the heat treatment temperature rising below 400 °C but decreases when temperature is over 400 °C.

**Key words:** electroless composite plating; Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; hardness

铝及铝合金具有导热性好、易于成形、价格低廉等优点,但其硬度低、耐磨性与耐腐蚀性差,在工业生产中受到一定限制。作为一种常用的表面处理技术,化学镀具有操作简单、节省能源、镀层厚度均匀等优点,在铝合金表面化学镀镍钴磷合金可以提高

铝合金的硬度、耐磨性,在滑动摩擦零件的表面处理工艺中发挥了重要作用<sup>[1]</sup>。国外已有在铝合金表面化学镀镍钴磷工艺及机理研究的相关报道<sup>[2,3]</sup>,国内也有高岩<sup>[4]</sup>、杨二冰<sup>[5]</sup>等对铝合金表面镍钴磷镀层的化学镀制备工艺及性能进行了研究。

收稿日期:2011-04-11

基金项目:重庆市科技攻关计划资助项目(CSTC-2010AC6072)

作者简介:胡佳(1982-),男,重庆大学博士研究生,主要从事金属表面处理等方面的研究。

方亮(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail)fangliangcqu@yahoo.com.cn。

化学复合镀镍基合金是在化学镀溶液中加入不溶性微粒,使之与镍基合金共沉积从而获得各种不同物理、化学性质镀层的一种方法,是在化学镀基础上发展起来的新兴工艺,目前国内研究较多、工艺较成熟的是在 Ni-P 合金基质中共沉积微粒<sup>[6]</sup>。氮化硅粉末作为第二相粒子共沉积在镀层中可以提高镀层硬度及耐磨性<sup>[7-10]</sup>,但国内外对化学复合镀 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的报道较少,尚未见在铝合金基体上化学复合镀 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的报道。鉴于铝合金极广泛的应用,笔者采用化学复合镀方法在铝合金表面成功制备了 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镀层,研究了实验参数对镀层硬度的影响,得到制备具有较大硬度镀层的优化工艺参数。

## 1 实验材料及过程

### 1.1 样品

1) 实验材料:过共晶 Al-Si 合金 ASCM20 + 5Fe,成分为:  $w(\text{Si}) = 17.5 \sim 20\%$ ,  $w(\text{Cu}) = 3\% \sim 5\%$ ,  $w(\text{Mg}) = 1\% \sim 1.5\%$ ,  $w(\text{Fe}) = 4.5\% \sim 6.5\%$ , Mn, Ni, Zn, Ti 质量分数均小于 0.1%, 其余为 Al。试片尺寸为 3.6 mm × 14 mm × 39 mm。

2) 实验试剂。主盐:硫酸镍,硫酸钴;还原剂:次磷酸钠;缓冲剂:硼酸;络合剂:柠檬酸。

第二相微粒:氮化硅(微粒尺寸为 40 nm);稳定剂:硫脲;表面活性剂:A。

3) 实验参数:采用正交实验法获得。设计了四因素三水平的正交试验表 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>),因素及水平如表 1 所示,考察的性能指标为镀层硬度。其他工艺参数为:次磷酸钠 28 g/L,硼酸 15 g/L,柠檬酸 10 g/L,硫脲 0.002 g/L,表面活性剂 A 0.08 g/L。

表 1 正交实验的因素与水平

	A	B	C	D
水平	pH	$n(\text{硫酸钴})/n(\text{硫酸镍} + \text{硫酸钴})$	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 含量 / (g · L <sup>-1</sup> )	施镀温度 / °C
1	5.0	0.2	4	75
2	6.0	0.5	8	85
3	7.0	0.8	12	95

### 1.2 实验参数与过程

总体流程:铝合金工件准备(同时进行氮化硅粉末预处理)→镀液制备→铝合金预处理→施镀→清洗→检测。

其中,铝合金预处理采用二次沉锌法,具体工艺

流程见表 2。

表 2 预处理配方及工艺条件

工序名称	溶液配方	温度	时间/s
脱脂处理	肥皂液	60~80 °C	60
弱碱腐蚀	U-152 溶液	室温	60
除垢	HNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (体积比为 1:1) 氟化氢铵 20 g/L	室温	60
浸锌	Tribon II, H <sub>2</sub> O, Tribon A3, (体积比为 1:1:5)	室温	60
褪锌	HNO <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O (体积比 1:1)	室温	30
冲洗	蒸馏水	室温	30

氮化硅预处理方法:HCl 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (体积比 1:1) 组成的 pH=1 的混酸溶液浸泡 3 h,再用蒸馏水冲洗至中性,烘干备用。

热处理条件:加温范围:100~500 °C;加热气氛:空气;保温时间:1 h;冷却方式:炉冷。

### 1.3 镀层性能检测方法

镀层表面形貌和成分分别用扫描电子显微镜 (SEM TESCAN VEGAII LMV) 和能谱仪 (EDS Oxford INCAIX-Sight) 进行检测,镀层硬度用显微硬度计 (HV-1000) 检测 (测量参数为:载荷 4.9 N, 加载 20 s, 每一个样品测量 3 个点,取平均值)。

## 2 实验结果

表 3 正交试验表及结果

试验序号	pH	$n(\text{硫酸钴})/n(\text{硫酸镍} + \text{硫酸钴})$	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 含量 / (g · L <sup>-1</sup> )	施镀温度 / °C	维氏硬度
1	1	1	1	1	220
2	1	2	2	2	272
3	1	3	3	3	327
4	2	1	2	3	284
5	2	2	3	1	341
6	2	3	1	2	260
7	3	1	3	2	361
8	3	2	1	3	355
9	3	3	2	1	314
R1	273	288	278	292	
R2	295	323	290	298	
R3	343	300	343	324	
极差	70	35	65	32	

正交试验结果及极差分析如表 3 所示,对硬度的影响程度从大到小排序为:pH,氮化硅含量,硫酸钴含量,施镀温度。4 个因素对硬度的影响如图 1 所示,可以看出,增大 pH 值,提高镀液  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的含量和施镀温度,保持硫酸钴/(硫酸镍+硫酸钴)物质

的量比适中,有利于获得较高硬度的镀层。制备具有较高硬度镀层的优化工艺参数为:pH 值 7.0、镀液氮化硅含量 12 g/L、硫酸钴/(硫酸镍+硫酸钴)物质的量比 0.5、施镀温度 95 °C。

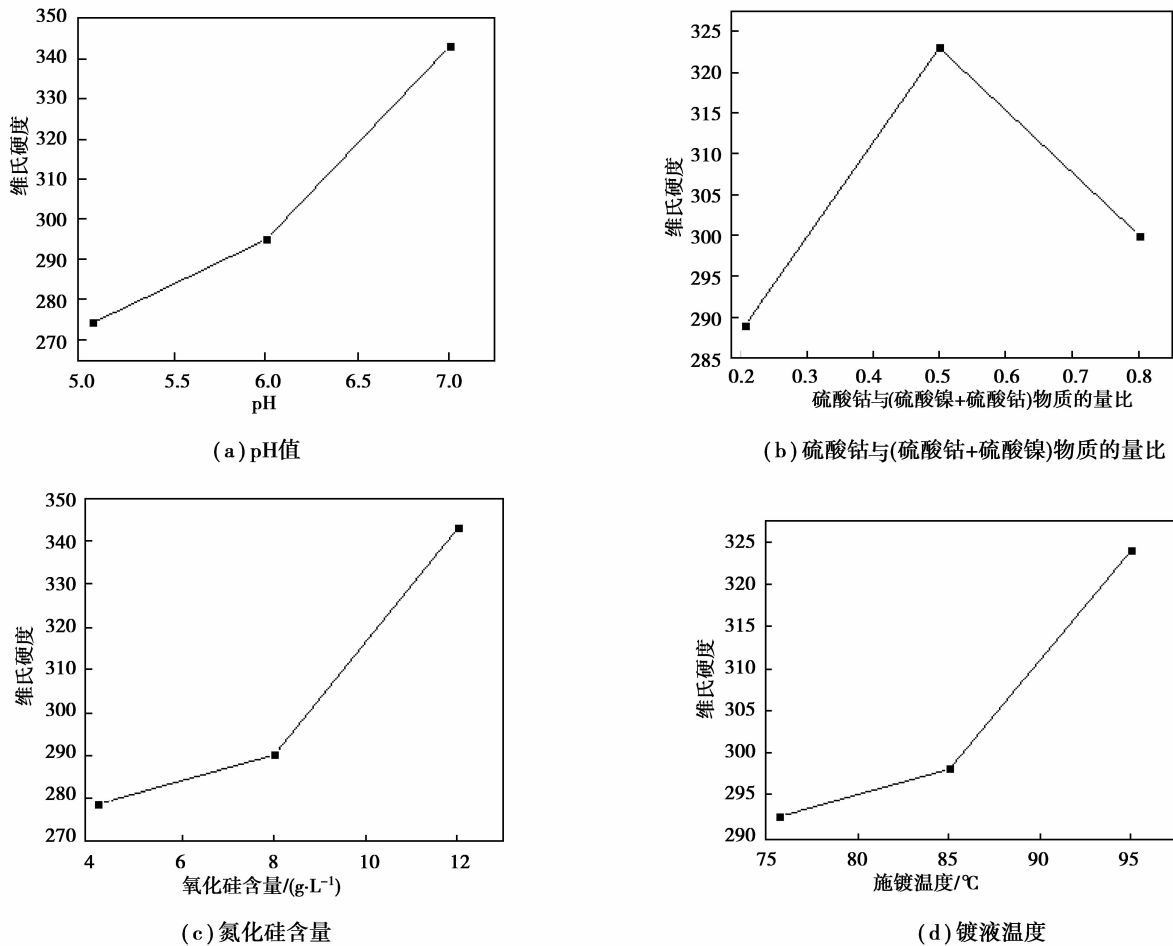


图 1 各工艺参数与膜层硬度的关系

对优化参数进行了验证试验,如表 4 所示:无论在镀态还是在 400 °C 热处理后,就制备镀层的硬度而言,优化参数明显好于非优化参数,说明该优化参数的有效性。

表 4 优化参数下制备的镀层的硬度(HV)

镀层类型	硬度 1(镀态下)	硬度 2(400 °C 热处理后)
优化工艺参数	591	736
非优化工艺参数 1	330	390
非优化工艺参数 2	298	389
非优化工艺参数 3	374	450

### 3 分析与讨论

#### 3.1 影响硬度的因素

一般来说,影响化学镀层硬度的因素很多:如镀层晶粒大小、位错等缺陷的密度以及对位错等缺陷产生钉扎作用的杂质元素<sup>[11]</sup>、镀层内应力等。本实验中,Ni-Co-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  镀层是一种典型的由胞状组织构成的间隙固溶体(如图 2 所示),其硬度主要与镀层磷、钴以及氮化硅含量有关,且当镀层磷、钴及氮化硅含量增加时,都会引起硬度增大。这是因为:镀层磷含量增加,间隙固溶体的胞状组织尺寸减小,胞状颗粒之间的间隙减少,硬度有提高的趋势<sup>[12]</sup>;镀层钴含量增加,晶粒细化作用加强,且钴固溶在镀层中引起的晶格畸变和孪晶等缺陷的增加,使硬度有

增大的趋势<sup>[13]</sup>;镀层氮化硅含量提高会增加镀层硬度<sup>[14-15]</sup>:一方面 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微粒自身的硬度较高,会使硬质点弥散强化,从而增加镀层硬度;另一方面, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微粒的共沉积会使胞状组织结构细化(如图3所示),硬度有增加的趋势,此外, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微粒能与热处理后生成的 Ni<sub>3</sub>P 等硬质金属间化合物共同作用,使镀层硬度增加。

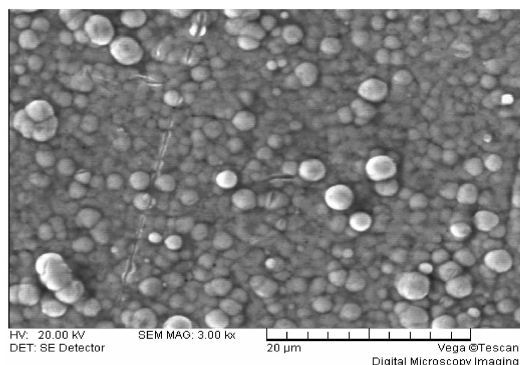
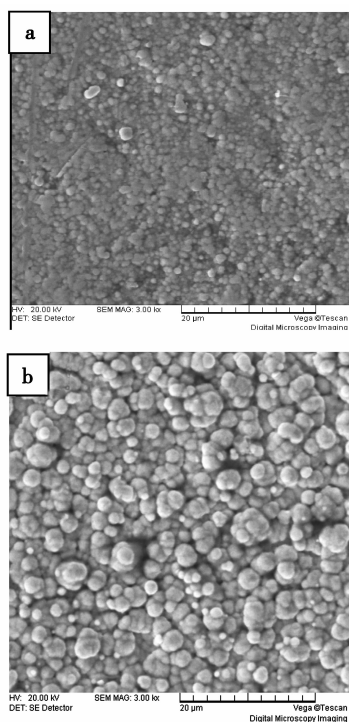


图2 优化工业参数制备的 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镀层表面形貌



(a) Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (b) Ni-Co-P; (a) 中镀液 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量为 10 g/L, 其他参数与 (b) 相同

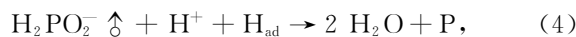
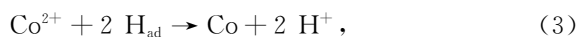
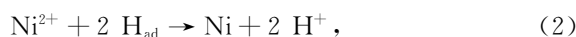
图3 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Ni-Co-P 镀层表面形貌对比

### 3.2 pH 值对硬度的影响

复合化学镀 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是在化学镀 Ni-Co-P 的溶液中加入不溶性微粒 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 通过微粒吸附在工件表面的同时被氧化还原反应所形成的 Ni-Co-P

合金所覆盖, 以实现 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微粒和 Ni-Co-P 合金共沉积的一种复合镀工艺, 其原理与化学镀 Ni-Co-P 合金基本一致, 只是增加了微粒吸附在工件表面的物理过程。

主要化学过程的反应式如下<sup>[16]</sup>:



由反应式(2)、(3)可知, pH 值增大, 镍和钴被还原速度增加, 但由于钴被还原的速度提高幅度会大于镍, 引起镀层中钴元素含量相对上升<sup>[17]</sup>。如 3.1 所述, 钴含量增加有增加硬度的趋势, 虽然由于 pH 值升高引起镀层磷含量降低(由反应式(4)可知)会有减小硬度的趋势, 但是这种趋势并不如镀层钴含量提高所引起的硬度增加的趋势明显。因此, 镀液 pH 增加, 镀层硬度增加。

### 3.3 硫酸钴/(硫酸镍+硫酸钴)物质的量比对硬度的影响

国内闫洪等指出, 随着硫酸钴/(硫酸镍+硫酸钴)物质的量比增大, 镀层钴含量会增加<sup>[18]</sup>, 如 3.1 所述, 钴含量增加, 硬度有增加的趋势; 另一方面, Ni<sup>2+</sup>/Ni 与 Co<sup>2+</sup>/Co 电极电位分别为 -0.25 V、-0.28 V, Ni<sup>2+</sup> 与 Co<sup>2+</sup> 在被还原过程中产生竞争, Ni<sup>2+</sup> 占据较大优势, 更易被还原, 因此当 c(Co<sup>2+</sup>)/c(Co<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>) 过大时, 金属粒子整体被还原的速度会降低, 从而镀层的致密性降低, 疏松多孔(如图4所示), 且镀层中包裹的硬质粒子 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的数目会大幅度地下降, 原本增加的镀层硬度有逐渐降低的趋势。在这两种趋势的共同作用下, 增大硫酸钴/(硫酸镍+硫酸钴)物质的量比, 硬度先增加后减小。

### 3.4 镀液氮化硅粉末含量对硬度的影响

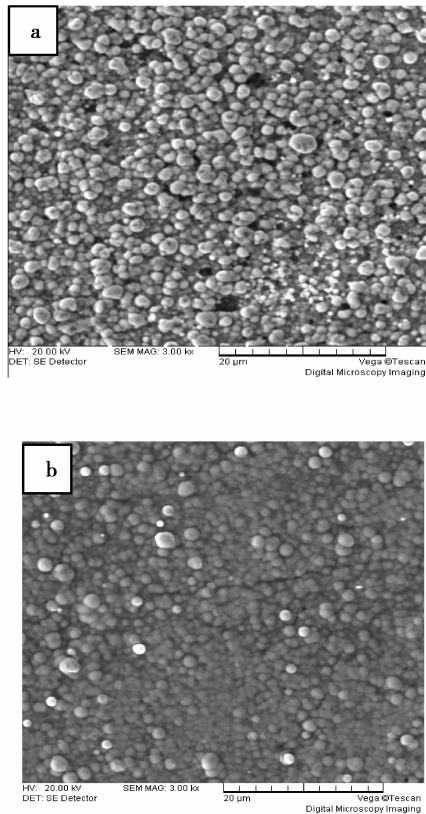
镀液 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微粒含量越高, 在单位时间内通过搅拌等作用将微粒输送到催化表面的数量也越多, 镀层 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量有所提高。如 3.1 所述, 镀层 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量增加可以提高镀层硬度, 因此镀层硬度随着镀液 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量增大而增加。

### 3.5 施镀温度对镀层硬度的影响

随着镀液温度的升高, 粒子运动加剧, 接触催化表面的几率增大, 整体沉积速度明显加快, 导致共沉积的氮化硅微粒含量大幅度增加, 从而提高镀层硬度。

### 3.6 热处理温度对镀层硬度的影响

为了探讨不同热处理温度对 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 合



(a)  $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}) = 0.6$ ; (b)  $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}) = 0.3$ , 其他工艺参数相同

图 4 不同硫酸钴/(硫酸钴+硫酸镍)物质的量比的镀层表面形貌

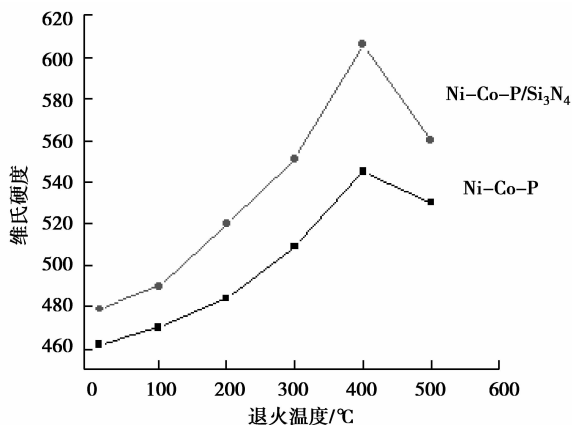


图 5 化学沉积 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及 Ni-Co-P 合金镀层硬度与退火温度的关系

金镀层硬度的影响,分别对 Ni-Co-P 镀层、Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合镀层进行了热处理。热处理温度为:100、200、300、400、500 °C。图 5 为 Ni-Co-P 镀层 ( $w(\text{Ni})=77.1\%$ ,  $w(\text{Co})=11.6\%$ ,  $w(\text{P})=11.3\%$ ) 与 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镀层(Ni-Co-P 镀层溶液配方中添

加了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微粒,含量为 7 g/L) 硬度随热处理温度的变化趋势,发现:1)无论在镀态下还是在相同温度热处理后,复合镀层的硬度均大于 Ni-Co-P 镀层,这是由于硬质粒子 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的加入提高了镀层硬度;2)2 种镀层随温度变化的趋势几乎相同,即 200 °C 时,硬度变化很小,300 °C 时略有升高,400 °C 时达到最大值,之后略有下降,这是因为热处理温度升高,会析出大量的磷化物,如 Ni<sub>3</sub>P 等(如图 6 所示),磷化物在镀层中弥散强化,产生了沉淀硬化效应,硬度逐渐升高,当热处理温度到一定程度时,镀层中 Ni<sub>3</sub>P 会聚集粗化,硬度有所下降<sup>[19]</sup>。

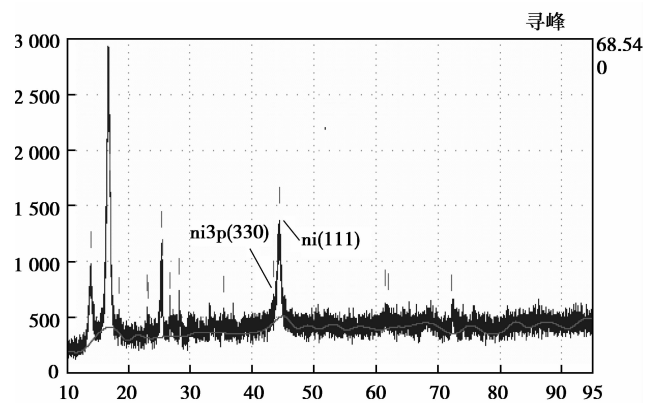


图 6 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镀层 XRD(热处理后)

## 4 结 论

1)在弱酸性或中性镀液中,采用化学复合镀方法,可以成功制备 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镀层。

2)各因素按照对镀层硬度影响程度,从大到小排序为:pH 值、镀液氮化硅含量、硫酸钴/(硫酸镍+硫酸钴)物质的量比、施镀温度。增大 pH 值、镀液中氮化硅粉末含量,保持硫酸钴/(硫酸镍+硫酸钴)物质的量比适中,升高施镀温度,可以提高镀层硬度。

3)无论在镀态下还是在相同温度热处理后,Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合镀层的硬度均大于 Ni-Co-P 镀层;热处理可以提高 Ni-Co-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镀层硬度,硬度随着热处理温度升高而增加,当热处理温度超过 400 °C 时,硬度开始下降。

## 参考文献:

- [1] 刘国勤,李延祥. Ni-Co-P/ SiC 镀层和 SiC 表面金属化[J]. 腐蚀与防护,2002,23(9):381-383.  
LIU GUO-QING, LI YAN-XIANG. Effect of surface activator and SiC surface metalization on the electroless

- composite plating of Ni-Co-P/SiC [J]. Corrosion and Protection, 2002, 23(9): 381-383.
- [2] SANKARA NARAYANAN T S N, SEL VAKUMAR S, STEPHEN A. Electroless Ni-Co-P ternary alloy deposits: preparation and characteristics [J]. Surface and Coatings Tehnology, 2003, 172: 298-307.
- [3] ABDEL AAL A, SHAABAN A, ABDEL HAMID Z. Nanocrystalline soft ferromagnetic Ni-Co-P thin film on Al alloy by low temperature electroless deposition [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(7): 1966-1971.
- [4] GAO Y, HUANG L, LI H, et al. The influence of cobalt on the corrosion resistance and electromagnetic shielding of electroless Ni-Co-P deposits on Al substrate [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(24): 9470-9475.
- [5] 杨二冰, 王杰民. 铝基体上化学镀 Ni-Co-P 的工艺研究 [J]. 郑州大学学报: 工学版, 2008, 29(2): 55-58.  
YANG ER-BING, WANG JIE-MIN. Study on electroless Ni-Co-P alloy plating on aluminum [J]. Journal of Zhengzhou University: Engineering Science, 2008, 29(2): 55-58.
- [6] 作亚婷, 沈彬, 刘磊, 等. 化学复合镀的研究现状及镀层的应用 [J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 58-64.  
WU YA-TING, SHEN BIN, LIU LEI, et al. Developments and applications of electroless composite plating [J]. Electroplating and Finishing, 2005, 24(1): 58-64.
- [7] RAMESH C S, KESHAVAMURTHYA R, CHANNABASAPPAA B H, et al. Friction and wear behavior of Ni-P coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reinforced Al6061 composites [J]. Tribology International, 2010, 43(3): 623-633.
- [8] DASA C M, LIMAYEB P K, GROVERA A K, et al. Preparation and characterization of silicon nitride codeposited electroless nickel composite coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 436(1/2): 328-334.
- [9] SHI L, SUN C F, ZHOU F, et al. Electrodeposited nickel-cobalt composite coating containing nano-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 397(1/2): 190-194.
- [10] SRIVASTAVA M, WILLIAM GRIPS V K, RAJAM K S. Influence of SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the structure and properties of electrodeposited Ni [J]. Materials Letters, 2008, 62(20): 3487-3489.
- [11] SADOWSKA-MAZUR J, WARWICK M E, WALKER R. Electrodeposition and properties of tin-nickel silicon carbide composite coatings [J]. Transactions of the Institution of Metal Finishing, 1986, 64(4): 142-148.
- [12] 王克武, 罗邦容. 磷含量在化学镀层中对其性能的影响 [J]. 表面技术, 1996, 5: 15-18.  
WANG KE-WU, LUO BANG-RONG. The influence on the performance of the phosphorus content in the chemical coating [J]. Surface Technology, 1996, 5: 15-18.
- [13] 杨海燕. 化学镀 Ni-Co-P 合金工艺、组织结构和性能的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2007.
- [14] 邹刚, 谢华. Ni-P 纳米 SiC 化学复合镀工艺的优化 [J]. 机械工程材料, 2008, 32(4): 66-69.  
ZOU GANG, XIE HUA. Optimization of Ni-P electroless composite plating with SiC nano-particles [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2008, 32(4): 66-69.
- [15] DAS C M, LIMAYE P K, GROVER A K, et al. Preparation and characterization of silicon nitride codeposited electroless nickel composite coatings [J]. Alloys and Compounds, 2007, 436(1/2): 328-334.
- [16] 闫洪. 化学镀镍和复合镀新技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 3-4.
- [17] 宣天鹏, 卑多慧. 镀液 pH 值对化学镀 Co-Ni-P 合金镀层结构的影响 [J]. 兵器材料与工程, 2000, 23(2): 13-16.  
XUAN TIAN-PENG, BEI DUO-HUI. Effect of pH value of plating bath on structure of electroless plated Co-Ni-P alloy coating [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2000, 23(2): 13-16.
- [18] 闫洪. 化学镀镍和复合镀新技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 101-103.
- [19] MA K Y, GUO Z C. Combination strengthening process of Ni-W-SiC composite coating and nitrocarburization [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1997, 7(4): 148-151.

(编辑 王维朗)